

**LIGHT-EMITTING ELEMENT****Publication number:** JP2003037290**Publication date:** 2003-02-07**Inventor:** ISHIZAKI JUNYA**Applicant:** SHINETSU HANDOTAI KK**Classification:**- international: **H01L33/00; H01L21/205; H01L33/00; H01L21/02;**  
(IPC1-7): H01L33/00; H01L21/205

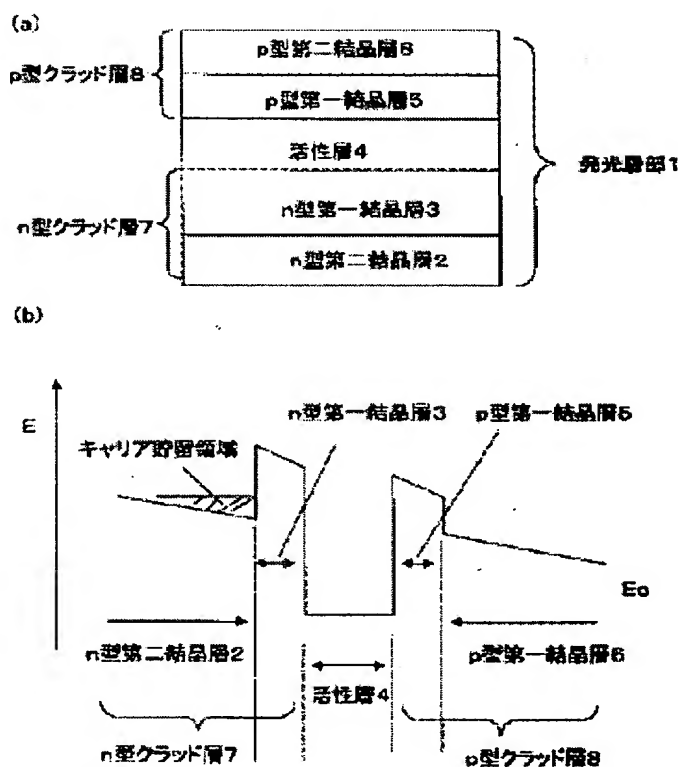
- European:

**Application number:** JP20010225139 20010725**Priority number(s):** JP20010225139 20010725

Report a data error here

**Abstract of JP2003037290**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a double heterostructure light-emitting element, using a wide-gap oxide semiconductor and having a structure that can improve the luminous efficiency of an active layer by efficiently injecting carriers into the active layer. **SOLUTION:** The light-emitting layer section 1 of this light-emitting element is constituted of the wide-gap oxide semiconductor, having a band-gap energy of  $\geq 2.5$  eV. The section 1 has the double heterostructure, constituted by laminating a p-type clad layer 8, the active layer 4, and an n-type clad layer 7 on another. At least either one the p- and n-type clad layers 8 and 7 is constituted in a junction structure of first crystal layers 5 and 3 and second crystal layers 6 and 2. The first crystal layers 5 and 3 are subjected to heterojunction to each other, so that the layers 5 and 3 are adjacent the active layer 4 and function as barrier layers against carriers. The second crystal layers 6 and 2 are subjected to heterojunction to each other on one side of the active layer 4 opposite to the layers 5 and 3, with the band gap energy of the layers 6 and 2 being lower than that of the layers 5 and 3.



AU

10/829,306

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-037290

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/205

(21)Application number : 2001-225139

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.2001

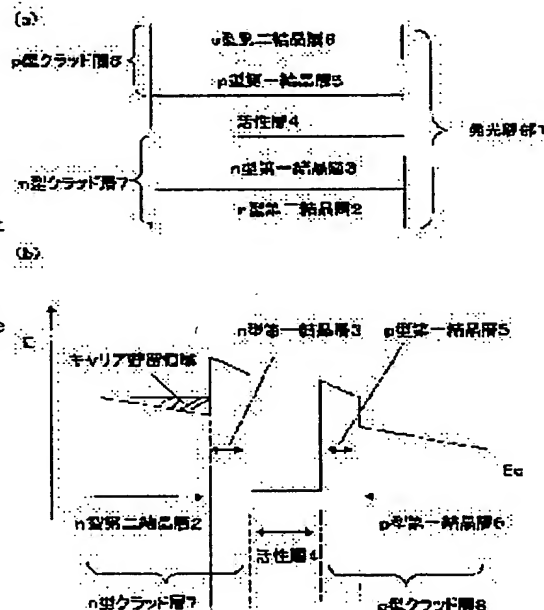
(72)Inventor : ISHIZAKI JUNYA

## (54) LIGHT-EMITTING ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a double heterostructure light-emitting element, using a wide-gap oxide semiconductor and having a structure that can improve the luminous efficiency of an active layer by efficiently injecting carriers into the active layer.

**SOLUTION:** The light-emitting layer section 1 of this light-emitting element is constituted of the wide-gap oxide semiconductor, having a band-gap energy of  $\geq 2.5$  eV. The section 1 has the double heterostructure, constituted by laminating a p-type clad layer 8, the active layer 4, and an n-type clad layer 7 on another. At least either one the p- and n-type clad layers 8 and 7 is constituted in a junction structure of first crystal layers 5 and 3 and second crystal layers 6 and 2. The first crystal layers 5 and 3 are subjected to heterojunction to each other, so that the layers 5 and 3 are adjacent the active layer 4 and function as barrier layers against carriers. The second crystal layers 6 and 2 are subjected to heterojunction to each other on one side of the active layer 4 opposite to the layers 5 and 3, with the band gap energy of the layers 6 and 2 being lower than that of the layers 5 and 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-37290

(P2003-37290A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	D 5 F 0 4 1
21/205		21/205	5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-225139(P2001-225139)

(22) 出願日 平成13年7月25日 (2001.7.25)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 石崎 順也

群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

Fターム (参考) 5F041 AA03 CA04 CA05 CA41 CA55

CA57 CA60 CA65 CA66

5F045 AA04 AB22 AC07 AC08 AC09

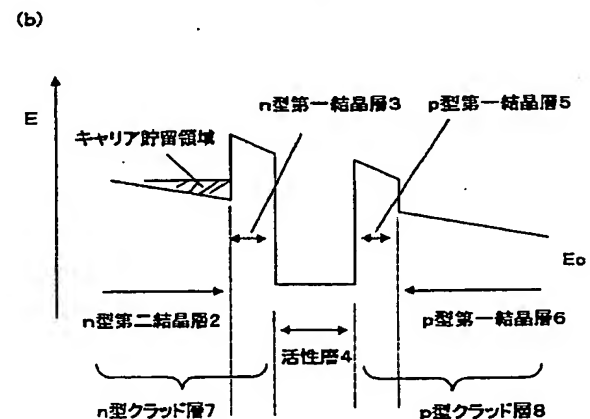
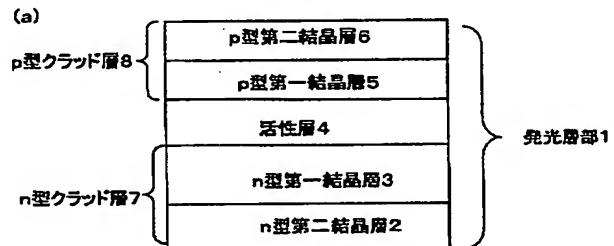
AF09 CA10 DA53 DA55 DA63

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 ワイドギャップ型酸化物半導体を用いたダブルヘテロ構造型発光素子において、活性層に効率よくキャリアを注入することができ、発光効率を高めることができる構造を有した発光素子を提供する。

【解決手段】 発光層部1をバンドギャップエネルギーが2.5 eV以上であるワイドギャップ型酸化物半導体にて構成する。該発光層部1は、p型クラッド層8、活性層4及びn型クラッド層7が互いに積層されたダブルヘテロ構造を有する。また、p型クラッド層8とn型クラッド層7との少なくとも一方が、第一結晶層5、3と第二結晶層6、2との接合構造とされる。第一結晶層5、3は、活性層4に隣接するようにヘテロ接合され、キャリアに対するバリア層の機能を果たす。また、第二結晶層6、2は、該第一結晶層5、3に対して活性層4と反対側にヘテロ接合され、該第一結晶層5、3よりバンドギャップエネルギーが低いものとして形成される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バンドギャップエネルギーが2.2 eV以上であるワイドギャップ型酸化物半導体からなる発光層部を有し、

該発光層部は、p型クラッド層、活性層及びn型クラッド層が互いに積層されたダブルヘテロ構造を有し、さらに、前記p型クラッド層と前記n型クラッド層との少なくとも一方が、

前記活性層に隣接するようにヘテロ接合され、キャリアに対するバリア層の機能を果たす第一結晶層と、

該第一結晶層に対して前記活性層と反対側にヘテロ接合され、該第一結晶層よりバンドギャップエネルギーが低い第二結晶層とを有することを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記第一結晶層の厚さ $t$ が50 Å以上500 Å以下の範囲で調整されていることを特徴とする請求項1に記載の発光素子

【請求項3】 前記第一結晶層及び第二結晶層を有するクラッド層は、p型クラッド層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記第一結晶層は、互いに異なるバンドギャップエネルギーを有するバリア層と井戸層とが交互に積層された量子井戸構造よりなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項5】 前記バリア層の厚さ $t_B$ が50 Å以上150 Å以下の範囲で調整され、前記井戸層の厚さ $t_w$ が15 Å以上150 Å以下の範囲で調整されていることを特徴とする請求項4に記載の発光素子。

【請求項6】 前記ワイドギャップ型酸化物半導体は、 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項7】 前記第一結晶層は単一層であり、かつ、前記 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ : 以下、 $x$ を混晶比という)により構成される前記第一結晶層の混晶比 $x$ を $x_H$ 、前記第二結晶層の混晶比 $x$ を $x_L$ として、 $x_H > x_L$ であることを特徴とする請求項6記載の発光素子。

【請求項8】 前記混晶比 $x_H$ 及び $x_L$ が、それぞれ $0.10 \leq x_H \leq 0.65$ 、 $0.01 \leq x_L \leq 0.40$ の範囲で調整されていることを特徴とする請求項7記載の発光素子。

【請求項9】 前記第一結晶層は、前記第二結晶層よりも、キャリア濃度が低いことを特徴とする請求項7又は8に記載の発光素子。

【請求項10】 前記第一結晶層は前記量子井戸構造を有するものであり、前記 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ )より構成される前記バリア層の混晶比 $x$ を $x_B$ 、及び前記井戸層の混晶比 $x$ を $x_w$ として、 $x_B > x_w$ とされていることを特徴とする請求項6記載の発光素子。

【請求項11】 前記混晶比 $x_B$ 及び $x_w$ が、それぞれ

$0.10 \leq x_B \leq 0.65$ 、 $0.01 \leq x_w \leq 0.40$ の範囲で調整されていることを特徴とする請求項10記載の発光素子。

【請求項12】 前記バリア層は、前記井戸層よりも、キャリア濃度が低いことを特徴とする請求項10又は11に記載の発光素子。

【請求項13】 前記 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ )より構成される前記p型クラッド層は、p型ドーパントとしてLi、Na、Cu、N、P、As、Al、Ga、Inの1種又は2種以上とを含有することを特徴とする請求項6ないし12のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項14】 前記p型ドーパントは、Nと、Ga、Al及びInの一種又は2種以上とを含有することを特徴とする請求項13記載の発光素子。

【請求項15】 前記 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ )より構成される前記n型クラッド層は、n型ドーパントとしてB、Al、Ga、Inの1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項6ないし14のいずれか1項に記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体を用いた発光素子、特に青色光あるいは紫外線の発光に適した発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】バンドギャップエネルギーが2.2 eV以上であるワイドギャップ型の半導体結晶を用いた発光素子、特に青色光領域の短波長発光が可能な発光素子は、永らく要望されてきており、最近になり、室温でのバンドギャップエネルギーが2.0 eVから6.2 eVまで変化可能なワイドギャップ型の窒化ガリウム系材料を用いた短波長発光が可能な発光素子が実現されている。また、窒化ガリウム系材料以外においても、ワイドギャップ型酸化物である、安価な酸化亜鉛及び酸化マグネシウムもしくはその混晶の酸化亜鉛マグネシウムを発光層部に用いた二次元アレー面型発光装置が特開平11-168262号公報に開示されている。このような状況下において、短波長発光が可能な上記材料は、短波長半導体レーザ、高輝度青色LEDあるいは紫外線発光素子などの高効率発光素子の材料として開発が進められている。尚、酸化亜鉛マグネシウムの室温でのバンドギャップエネルギーは、3.25 eVから4.02 eVである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】酸化亜鉛( $ZnO$ )、酸化マグネシウム( $MgO$ )及びそれらの混晶である酸化亜鉛マグネシウム( $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ ): 以下、単に $MgZnO$ とも記す。また、本組成式における $x$ を混晶比として定義する)を用いて発光素子

を構成する場合、他のヘテロ接合構造型発光素子と同様、活性層をp型及びn型のクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造を採用することが有効である。MgZnO混晶においては、混晶比の増加に伴いバンドギャップエネルギーは増大するので、活性層におけるキャリア閉じ込め効果により発光効率を高めるためには、活性層の混晶比xを減少させ、クラッド層の混晶比xを高めることが効果的である。

【0004】しかしながら、ノンドープにおいて、ZnOはn型半導体であり、MgOは絶縁体であるので、MgZnO混晶は、混晶比xが増加するに伴い、結晶の絶縁性が強くなる。その結果、クラッド層の材質として混晶比xの高いMg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Oを採用すると、ドーピングによりクラッド層の有効キャリア濃度を高めることが難しくなり、設定キャリア濃度にするためには、クラッド層を構成するMgZnO混晶の混晶比xをある程度低く抑える必要がある。しかしながら、クラッド層における混晶比xを低くすることは、そのバンドギャップエネルギーを低下させてしまう。そのため、活性層に注入されるキャリアに対する閉じ込め効果を抑制し、結果として高輝度な発光素子を製造することができなくなる問題がある。

【0005】本発明は、ワイドギャップ型酸化物半導体を用いたダブルヘテロ構造型発光素子において、活性層に効率よくキャリアを注入することができ、発光効率を高めることができる構造を有した発光素子を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】本発明の発光素子は、上記の課題を解決するために、バンドギャップエネルギーが2.2eV以上であるワイドギャップ型酸化物半導体からなる発光層部を有し、該発光層部は、p型クラッド層、活性層及びn型クラッド層が互いに積層されたダブルヘテロ構造を有し、さらに、p型クラッド層とn型クラッド層との少なくとも一方が、活性層に隣接するようにヘテロ接合され、キャリアに対するバリア層の機能を果たす第一結晶層と、該第一結晶層に対して活性層と反対側にヘテロ接合され、該第一結晶層よりバンドギャップエネルギーが低い第二結晶層とを有することを特徴とする。

【0007】上記本発明の発光素子においては、クラッド層の活性層に隣接した部分をポテンシャル障壁として機能する第一結晶層とし、この第一結晶層に対し活性層と反対側に隣接する形でバンドギャップエネルギーが低い第二結晶層を形成している。第二結晶層内を移動するキャリアは第一結晶層が形成するポテンシャル障壁にせき止められ、第一結晶層と第二結晶層との境界付近の領域に一時的に貯留して、キャリア密度が高められる（以下、該キャリア密度が高くなる領域をキャリア貯留領域という）。これにより、低キャリア密度しか得られない結晶からなるクラッド層においても、活性層付近に位置

するキャリア貯留領域にキャリアを蓄えることができ、ひいては活性層へのキャリア注入効率を高めて高輝度の発光素子を実現することができる。

【0008】活性層に効果的にキャリア密度を注入させるために、第一結晶層の厚さtは、50Å以上500Å以下の範囲で調整されることが望ましい。キャリア貯留領域におけるキャリアは、第一結晶層が形成するポテンシャル障壁を越えるか、もしくは、トンネル効果によりポテンシャル障壁を通過して活性層に流れ込む。活性層へのキャリア注入効率を高めるためには、キャリア貯留領域へのキャリア貯留効果を高めることが有効であり、そのためにはトンネル効果によるポテンシャル障壁のキャリア通過を抑制する必要がある。第一結晶層の厚さtが50Å未満になると、上記トンネル効果が顕著となってキャリア貯留領域のキャリア密度を上げる効果が損なわれ、発光輝度向上効果が十分に達成されなくなる。他方、第一結晶層の厚さtが大きくなると、トンネル効果の影響は軽減されるが、厚さtが500Åを超えて大きくなった場合は、キャリア貯留領域のキャリアが第一結晶層のポテンシャル障壁を乗り越えて流れる際の抵抗が大きくなりすぎ、活性層に流れ込むキャリア密度が低下して、発光輝度向上効果がやはり十分に達成されなくなる。

【0009】なお、III-V族間化合物からなるワイドギャップ型酸化物半導体においては、後述するMgZnOに代表されるように、低抵抗率（つまり高キャリア密度）のp型半導体層を得ることはそれほど簡単ではない。また、p型キャリア（正孔）は有効質量がn型キャリアである電子よりも大きく、移動度が小さいので、該p型キャリアの活性層への注入効率をいかに高めるかが、高輝度の発光素子を得る上での鍵を握ることになる。そこで、少なくとも、p型クラッド層の側に上記の第一結晶層及び第二結晶層を形成しておく、p型キャリアの活性層への注入効率を効果的に高めることができ、発光効率をさらに高めることが可能となる。

【0010】次に、第一結晶層は、互いに異なるバンドギャップエネルギーを有するバリア層と井戸層とが交互に積層された量子井戸構造を有するものとして構成できる。量子井戸構造では、キャリアの井戸層への局在化により散乱の影響を受けにくくなり、少ないキャリアを無駄なく活性層へ注入することが可能となるので、発光効率を高めることができる。例えば単一量子井戸構造を採用した場合は、井戸層においてキャリアが量子化された状態で閉じ込められ、第一結晶層が形成するポテンシャル障壁の高さよりも低い閉じ込めエネルギー準位を形成する。その結果、キャリア貯留領域のキャリアは、その低い閉じ込めエネルギー準位を経由して活性層に流れ込むので、活性層へ注入されるキャリア密度を向上させることができる。他方、多重量子井戸構造の場合は、単一量子井戸構造の閉じ込めエネルギー準位よりさらに低い

5

サブバンドが形成されることから、キャリア貯留領域のキャリアを活性層に一層効率よく注入することができ、発光効率を高めることができる。

【0011】量子井戸構造を採用する場合、キャリアの量子閉じ込め効果を機能させるために、バリア層の厚さ $t_B$ が50Å以上150Å以下の範囲で調整され、井戸層の厚さ $t_w$ が15Å以上150Å以下の範囲で調整されていることが望ましい。井戸層の厚さ $t_w$ が150Åより大きくなるとキャリアの量子閉じ込め効果が機能しなくなる。また、井戸層の厚さが15Å未満では、量子井戸構造を実現するのに好適なバンド構造を維持するための結晶構造の維持が困難となる。他方、単一量子井戸構造を採用する場合は、バリア層の厚さ $t_B$ が50Å未満になると、トンネル効果によりバリア層の機能が低下するので、キャリアの量子閉じ込め効果が同様に機能しなくなる。また、バリア層の厚さ $t_B$ が150Åより大きくなると、キャリア貯留領域のキャリアを活性層に注入させる過程で、バリア層をキャリアがトンネル効果により通過する確率が減少し、活性層へ注入されるキャリア密度が低下する不具合が生じる。なお、多重量子井戸構造においては、上記したサブバンド形成が妨げられないように、活性層及び第二結晶層に隣接する量子井戸構造のバリア層以外のバリア層の厚さ $t_B$ は50Å以上150Å以下とし、それ以外のバリア層の厚さ $t_B$ は、上記単一量子井戸構造のバリア層同様に50Å以上150Å以下とすることが好適である。

【0012】ワイドギャップ型酸化物半導体として、 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )を採用する。該 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )において、 $ZnO$ はノンドープではn型半導体であり、 $MgO$ はノンドープでは絶縁体であるので、混晶比の増加に伴いイオン結晶性(絶縁化)が強くなる。その結果、 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )では、混晶比( $x$ )が増加するに伴い、ドーピングによるキャリア注入が難しくなる。このことは、 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ )よりp型クラッド層及びn型クラッド層を作成しようとする十分なキャリア数をドーピングすることができず、高輝度な発光素子を製造する上で障害となる。しかし、上記した本発明における発光層部は、低キャリア密度しか得られない結晶より構成されるクラッド層においても、活性層付近に位置するキャリア貯留領域においてキャリア密度を上げることができるので、 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ )よりp型クラッド層及びn型クラッド層を形成した場合においても、活性層に注入されるキャリア密度を上げることが可能となる。

【0013】第一結晶層が単一層で構成される場合、 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )は、混晶比 $x$ が増加するに従いバンドギャップエネルギーは大きくなるので、第一結晶層の混晶比 $x$ を $x_H$ 、第二結晶層の混晶比 $x$ を $x_L$ としたとき、第一結晶層をバリア層として機能させ

6

るためには、 $x_H > x_L$ となっていることが必要である。また、各層の混晶比 $x_H$ 及び $x_L$ は、 $0.10 \leq x_H \leq 0.65$ 、 $0.01 \leq x_L \leq 0.40$ の範囲で調整されることが望ましい。第二結晶層の混晶比 $x_L$ が0.40より大きくなるとドーピングによるキャリア発生効率が低下し、それを補うためにドーパント量を増やすと結晶品質の悪化につながるからである。他方、 $x_L$ が0.01未満であると、活性層と第二結晶層とのバンドギャップエネルギー差を十分とることができなくなり、活性層に効率よくキャリアを注入できなくなる。

【0014】また、第一結晶層の混晶比 $x_H$ は、 $x_H$ が0.01未満になると、第一結晶層のバリア層としての機能が不十分となり、キャリア貯留領域へのキャリア貯留効果が不十分となる。また、 $x_H$ が0.65より大きくなるとキャリア貯留領域のキャリアが第一結晶層のポテンシャル障壁を越えられない確率が増加する。いずれも、発光効率を低下させることにつながる。なお、第一結晶層の第二結晶層に対するバリアの高さは、0.15 eV以上1.00 eV以下とすることが望ましい。また、このためには、 $x_H - x_L$ を0.14以上0.69以下に設定することが望ましい。

【0015】なお、第一結晶層は第二結晶層よりも、キャリア濃度が低くなるように調整されることが望ましい。第一結晶層は混晶比 $x$ が大であり絶縁性の $MgO$ の含有率が高いために、キャリア濃度を高めようするとドーパント量の増加に伴う結晶品質の劣化が生じるからである。なお、第一結晶層はノンドープ層であってもよい。

【0016】次に、第一結晶層が量子井戸構造を有する場合は、バリア層の混晶比 $x$ を $x_B$ 、及び井戸層の混晶比 $x$ を $x_w$ とすれば、 $x_B > x_w$ である必要がある。また、各層の混晶比 $x_B$ 及び $x_w$ は、それぞれ $0.10 \leq x_B \leq 0.65$ 、 $0.01 \leq x_w \leq 0.40$ の範囲で調整されることが望ましい。井戸層の混晶比 $x_w$ が0.40より大きくなると、ドーピングによるキャリア発生効率が低下し、それを補うためにドーパント量を増やすと結晶品質の悪化につながる。 $x_w$ が0.01未満となると、活性層と井戸層とのバンドギャップエネルギー差を十分とることができなくなり、活性層に効率よくキャリアを注入できなくなる。

【0017】他方、バリア層の混晶比 $x_B$ が0.10未満となると、バリアの高さが不十分となり、井戸層からキャリアがバリア層側に流れ出す確率が増え、量子井戸構造における閉じ込め効果が期待できなくなる。また、 $x_B$ が0.65より大きくなるとキャリア貯留領域のキャリアがバリア層のポテンシャル障壁を越えられない確率が過度に増加する。いずれも発光効率の低下につながる。なお、バリア層の井戸層に対するバリアの高さは、0.15 eV以上1.00 eV以下とすることが望ましい。また、このためには、 $x_B - x_w$ を0.14以上

0.69以下に設定することが望ましい。

【0018】なお、バリア層は井戸層よりもキャリア濃度が低くなるように調整されることが望ましい。バリア層は混晶比 $x$ が大であり絶縁性の $MgO$ の含有率が高いために、キャリア濃度を高めようとするドープメント量の増加に伴う結晶品質の劣化が生じるからである。なお、バリア層はノンドープ層であってもよい。

【0019】 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ ) より構成されるp型クラッド層は、p型ドープメントとしてLi、Na、Cu、N、P、As、Al、Ga、Inの1種又は2種以上を含有する。I族元素であるLi、Naは、II族元素であるMg、Znサイトを置換し、V族元素であるN、P、Asは、VI族であるOサイトを置換することによりp型キャリアをドーピングすることが可能である。また、CuOは、ノンドーピングでp型半導体であるので、CuをドーピングしCuOを生成することにより、Cuはp型ドープメントとして機能することになる。他方、Al、Ga、In、Liは、Nと共添加することにより、良好なp型特性をより確実に得ることができる。 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ ) においては、混晶比は少なく調整されているので、p型ドープメントとしては、ZnもしくはO元素にイオン半径が近いものを選択することが、p型クラッド層の結晶品質を低下させないと考えられる。そこで、p型ドープメントとしては、Nと、Ga、Al及びInの一種又は2種以上、特にGaとを選択することが好適である。

【0020】 $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ ) より構成されるn型クラッド層は、n型ドープメントとしてB、Al、Ga、Inの1種又は2種以上を含有する。II族元素であるB、Al、Ga、Inは、II族元素であるMg、Zn元素を置換し、n型キャリアをドーピングすることが可能である。上記p型ドープメントと同様に、nクラッド層の結晶品質を考慮し、Zn元素のイオン半径に近いGaを、n型ドープメントとして選択することが好適である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面を用いて説明する。図1(a)は、本発明の一実施形態を説明するための発光素子要部の積層構造を模式的に示すものである。それぞれワイドギャップ型酸化物半導体より構成される、n型第二結晶層2、n型第一結晶層3、活性層4、p型第一結晶層5、p型第二結晶層6をこの順序で格子整合形態をなして積層させることにより、ダブルヘテロ接合よりなる発光層部1が形成される。n型第二結晶層2とn型第一結晶層3とがn型クラッド層7を、p型第一結晶層5及びp型第二結晶層6とがp型クラッド層8をそれぞれ構成する。また、n型第一結晶層3はn型第二結晶層2より、p型第一結晶層5はp型第二結晶層6よりバンドギャップエネルギーが大きいワイドギャップ型酸化物半導体より構成されてい

る。図1(b)は、図1(a)の積層構造における、電圧印加下における伝導電子帯底のエネルギーレベル( $E_c$ )を模式的に示したものである。n型第二結晶層2で発生したキャリアに対し、n型第一結晶層3はポテンシャル障壁として作用し、n型第一結晶層3とn型第二結晶層2との境界付近の領域(図1(b)の斜線領域: キャリア貯留領域)に一時的に貯留して、キャリア密度が高められる。図1(b)においては、伝導電子帯底のエネルギーレベルのみ示しているが、価電子帯上端においても、p型第一結晶層6で発生したキャリアが、p型第一結晶層5のポテンシャル障壁を受け、p型第一結晶層5とp型第二結晶層6が形成する積層界面付近においてキャリア濃度が大きくなる。図1(a)に示すような積層構造を形成することにより、低キャリア密度しか得られない結晶より構成されるクラッド層においても、活性層付近においてキャリア密度を上げることができ、ひいては活性層における発光効率を向上させることができる。

【0022】図2は、ワイドギャップ型酸化物半導体として $Mg_x Zn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を採用した場合の発光素子の実施形態を示す積層構造の断面図である。図2に示すように、サファイア基板11上にZnOバッファ層12をエビタキシャル成長させ、次いで、n型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層(n型第二結晶層)2、n型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層(n型第一結晶層)3、 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 活性層4、p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ (p型第一結晶層)層5及びp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ (p型第二結晶層)6をこの順序にて成長させる。これら各層のエビタキシャル成長は、MOVPE(Metal Organic Vapour Phase Epitaxy)法もしくはMBE(Molecular Beam Epitaxy)法にて成長させることができる。なお、本明細書においてMBEは、金属元素成分源と非金属元素成分源との両方を固体とする狭義のMBEに加え、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を固体とするMOMBE(Metal Organic Molecular Beam Epitaxy)、金属元素成分源を固体とし非金属元素成分源を気体とするガスソースMBE、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を気体とする化学ビームエビタキシ(CBE(Chemical Beam Epitaxy))を概念として含む。また、本明細書において $Mg_x Zn_{1-x}O$ を $MgZnO$ と記述することもあるが、 $MgZnO$ の組成比が $Mg:Zn:O=1:1:1$ であるという意味ではない。

【0023】各層の主原料としては次のようなものを用いることができる:

・酸素成分源ガス: 酸素ガスを用いることもできるが、酸化性化合物ガスの形で供給することが、後述する有機金属との過度の反応を抑制する観点において望ましい。具体的には、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ など。本実施形態では、 $N_2O$ (亜酸化窒素)を用いている。

・Zn源(金属成分源)ガス: ジメチル亜鉛(DMZ

n)、ジエチル亜鉛(DEZn)など;

・Mg源(金属成分源)ガス:ビスシクロペンタジエニルマグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)など。

【0024】p型ドーパントとして、Al、Ga及びInの1種又は2種以上を、Nとの共添加により良好なp型ドーパントとして機能させることができる。ドーパントガスとしては以下のようなものを使用できる;

・Al源ガス;トリメチルアルミニウム(TMAI)、トリエチルアルミニウム(TEAI)など;

・Ga源ガス;トリメチルガリウム(TMGa)、トリエチルガリウム(TEGa)など;

・In源ガス;トリメチルインジウム(TMIIn)、トリエチルインジウム(TEIn)など。

p型ドーパントとして金属元素(Ga)とともにNが使用される場合、p型MgZnO層の気相成長を行なう際に、N源となる気体を、Ga源となる有機金属ガスとともに供給するようにする。例えば、本実施例の場合、酸素成分源として使用するN<sub>2</sub>OがN源としても機能する形となる。

【0025】n型ドーパントとして、Al、Ga及びInの1種又は2種以上を添加することによりn型キャリアをドーピングすることができる。ドーパントガスとしては、上記同様なものを使用できる。

【0026】図3は、MgZnOの結晶構造を示すものである。図3(a)に示すようにMgZnOの結晶構造は、いわゆるウルツ鉱型構造を有する。該構造では、酸素イオン充填面と金属イオン(Znイオン又はMgイオン)充填面とがc軸方向に交互に積層される形となっており、図3(b)に示すように、MgZnO層は、c軸が厚さ方向に沿うように形成される。酸素イオンが欠落して空孔を生ずると酸素欠損となり、n型キャリアである電子が生ずる。MgZnO結晶は真空雰囲気中での気相成長時に、酸素欠損が非常に生じやすく、導電型が必然的にn型となる傾向がある。そこで、図2におけるn型MgZnO層2及び3の成長に際しては酸素欠損を積極的に生じさせてn型とする方法をとることも可能で、MgZnO活性層4及びp型MgZnO層5及び6を成長する場合よりも酸素雰囲気圧力を下げる(例えば10 torr未満とする)ことが有効である。また、同時にn型ドーパントを導入する形で層成長を行なうことにより積極的にn型キャリアをドーピングすることも可能である。あるいは、供給原料のII族とVI族との比(供給II/VI比)を大きくしても良い。

【0027】図2に示される積層構造を形成する、Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O(0≤x≤1)結晶は、ノンドープにおいてn型半導体であるZnOと絶縁体であるMgOとの混晶であるので、Znに対する混晶比xが増加するに従いイオン結晶性が強くなる。その結果、MgZnO結晶において、混晶比xの増加は、ドーピングによるキャリア発生効率を低下させる。しかしながら混晶比xの増

加に伴い、MgZnO結晶のバンドギャップエネルギーは増加するので、MgZnOより構成されるクラッド層は、混晶比xが多いほど活性層におけるキャリアの閉じ込め効果は上がり発光効率は向上する。MgZnOより構成されるクラッド層に、活性層のキャリアに対する閉じ込め効果と有効なキャリアを発生させるという2つの機能をもたせるために、図2におけるn型第一結晶層3はn第二結晶層2よりも、p型第一結晶層5はp型第二結晶層6よりも、それぞれバンドギャップエネルギーが大きくなるように混晶比xが調整されている。具体的には、第一結晶層は第二結晶層よりも混晶比xが大とされる。この様に、クラッド層を、少なくとも第一結晶層と第二結晶層との2層構造とし、活性層に隣接する第一結晶層の混晶比xを第二結晶層より大とすることで、第一結晶層は、第二結晶層で発生したキャリアに対してポテンシャル障壁として作用し、キャリアを第一結晶層と第二結晶層との境界付近の領域に一時的に貯留して、キャリア密度を高める効果を有するのみならず、さらに、活性層に注入されたキャリアに対する閉じ込め効果を高めるという2つの効果を有することとなる。

【0028】図4(a)は、図2の積層構造における発光層部の電圧印加における伝導電子帯底のエネルギーレベル(E<sub>c</sub>)を模式的に示したものである。n型キャリア(電子)は、図4にてすでに説明した機構により、n型第一結晶層3とn型第二結晶層2との積層界面付近をキャリア貯留領域として貯留され、n型キャリア密度が高くなる。その結果、活性層4に注入されるn型キャリア密度は向上する。図4(a)においては、伝導電子帯のみ示しているが、価電子帯においても同様で、p型第一結晶層5とp型第二結晶層6との積層界面付近をキャリア貯留領域としてp型キャリア(正孔)が貯留され、活性層4に注入されるp型キャリア密度は向上する。なお、図4(b)に示すように、p型クラッド層8側にも第一結晶層5を形成してもよい。

【0029】次に、図5(a)は、図2におけるn型第一結晶層3とp型第一結晶層5とを、単一量子井戸構造とした例を示すものであり、図5(b)は、同じく多重量子井戸構造とした例を示すものである。単一量子井戸構造では1つの井戸層(n型井戸層14あるいはp型井戸層16)が2つのバリア層(n型バリア層13あるいはp型バリア層15)で挟まれる形となり、多重量子井戸構造では複数の井戸層とバリア層とを積層した構造となる。図6は、図5の積層構造における、電圧印加下での伝導電子帯底のエネルギーレベル(E<sub>c</sub>)を模式的に示したものである。図6(a)が図5(a)に、図6(b)が図5(b)に対応する。図6(a)に示すように、図5(a)におけるn型第一結晶層3及びp型第一結晶層5が単一量子井戸構造である場合は、井戸層のキャリアに対して、井戸層のE<sub>c</sub>とバリア層のE<sub>c</sub>との中間に閉じ込めエネルギー準位(点線)が形成される。n

11

型第二結晶層2で発生するキャリアは、該エネルギー準位を經由して活性層4へ注入されるので、散乱等によるエネルギー損失を抑制することができる。また、図6

(b)に示す多重量子井戸構造よりなる場合には、上記の閉じ込めエネルギー準位よりもさらに低いサブバンドエネルギー準位(点線)が形成されるので、さらに効果が高められる。図6(b)の多重量子井戸構造は、図示の便宜のため単一量子井戸構造の3周期分しか示していないが、この周期の数に制限はなく、2周期あるいは4周期以上とすることも可能である。ただし、キャリアの多重量子井戸構造内における移動度を考慮すれば、1周期以上7周期以下とすることが適当である。また、MgZnO結晶においては、図2(b)と同様に、p型クラッド層8にのみ上記量子井戸構造からなる第一結晶層を形成するようにしてもよい。

【0030】図2及び図5のMgZnOより構成される活性層4において、混晶比を調整することにより、要求される発光波長に応じて適宜のバンドギャップエネルギーを有するものを使用することができる。例えば、可視光発光に使用するものは、波長400nm〜570nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーEg(3.10eV〜2.18eV程度)を有するものを選択する。これは、紫から緑色までをカバーする発光波長帯であるが、特に青色発光に使用する場合は、波長450nm〜500nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーEg(2.76eV〜2.48eV程度)を有するものを選択する。また、紫外線発光に使用するものは、波長280nm〜400nmにて発光可能なバンドギャップエネルギーEg(4.43eV〜3.10eV程度)を有するものを選択する。

【0031】図2及び図5における発光層部1の成長が終了すれば、図2に示すようにn型MgZnO層3及びp型MgZnO層6の一部をフォトリソグラフィー等により一部除去して、インジウム・スズ酸化物(ITO)等からなる透明電極25を形成する一方、残余のp型MgZnO層6上には金属電極22を形成し、その後、基板11とともにダイシングすれば発光素子100が得られる。光取出は、透明なサファイア基板11側から行なうことになる。

【0032】このように、 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )より発光層部1が構成される発光素子100を形成することにより、結晶品質を保つために低キャリア密度しか得られなかったクラッド層(特にp型クラッド層)においても活性層近傍においてキャリア密度を高めることができ、短波長発光を効率よく取り出すことが可能になる。

【0033】図7は、第一結晶層の形成形態に係る種々の変形例を示すバンド図(伝導電子帯底のエネルギーレベルのみ)である。図7(a)は、n型第二結晶層2及びp型第二結晶層6を、それぞれn型第一結晶層3及び

12

p型第一結晶層5に近づくにつれ、バンドギャップエネルギーが徐々に小さくなるように形成した例である。これによりキャリア貯留効果を一層高めることができる。

図7(b)は、n型第一結晶層3及びp型第一結晶層5を多重量子井戸構造とし、かつ、該量子井戸構造における各井戸層を、活性層4に向かいバンドギャップエネルギーが順次小さくなるように形成した例である。このような多重量子井戸構造内で形成されるサブバンドのバンドエネルギーは活性層4に近づくほど低くなる。その結果、サブバンドを經由して活性層4にキャリアを注入する際のエネルギー損失がより軽減され、活性層4での発光効率を高めることができる。また、図7(c)においても多重量子井戸構造が採用されているが、ここでは、バリア層の混晶比xを層両端から中心に向かうほど連続的(段階的でもよい)に高くなるように変化させ、ポテンシャル障壁に傾斜を付与した形態としている。その結果、サブバンドの形成が促進され、活性層4に注入されるキャリア密度を向上させることができる。

【0034】また、図1、図2及び図5においては、基板に対してn型クラッド層、活性層、p型クラッド層の順に積層させているが、n型クラッド層とp型クラッド層の順番を変え、基板に対してp型クラッド層、活性層、n型クラッド層の順に積層させても本発明における効果が達成されることはいうまでもない。

【0035】

【発明の効果】本発明が示すように、MgZnOクラッド層を少なくとも第一結晶層と第二結晶層との2層構造とし、Mg組成比(x)を上げてバンドギャップエネルギーを大きくした第一結晶層を活性層に隣接させ、該第一結晶層よりMg組成比(x)を小さく調整しドーピングによる有効キャリア濃度を高めた第二結晶層を第一結晶層に隣接させることで、MgZnOクラッド層から活性層に注入されるキャリア密度を向上させ、かつ活性層に注入されたキャリアに対する閉じ込め効果を向上させるという2つの効果の達成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の概念を示す積層構造断面図、及びその伝導電子帯底のエネルギーレベル(Ec)の模式図。

【図2】図1の発光層部をMgZnOで構成した発光素子の一例を示す積層構造断面図。

【図3】MgZnOの結晶構造を示す模式図。

【図4】図2の発光層部における伝導電子帯底のエネルギーレベル(Ec)の模式図、及び図2の変形例における価電子帯上端のエネルギーレベル(Ev)の模式図。

【図5】第一結晶層を量子井戸構造とする例を示す模式図。

【図6】量子井戸構造を採用した場合の伝導電子帯底のエネルギーレベル(Ec)を示す模式図。

【図7】量子井戸構造の種々の変形例を示す説明図。

13

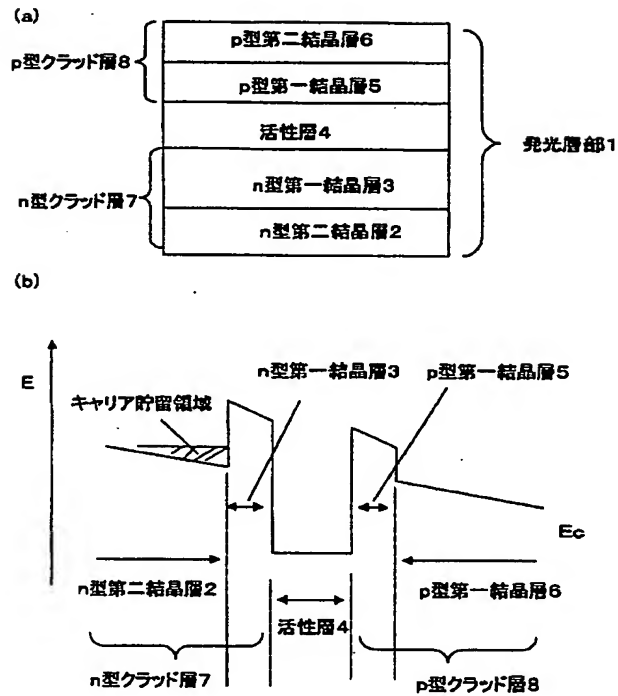
14

## 【符号の説明】

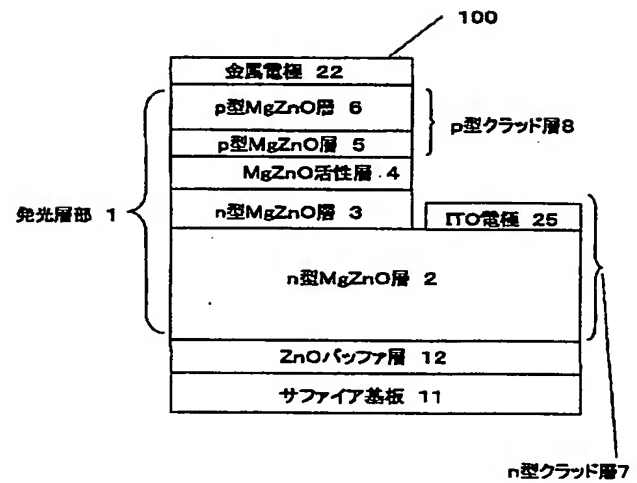
- 1 発光層部  
2 n型第二結晶層  
3 n型第一結晶層  
4 活性層

- 5 p型第一結晶層  
6 p型第二結晶層  
7 n型クラッド層  
8 p型クラッド層

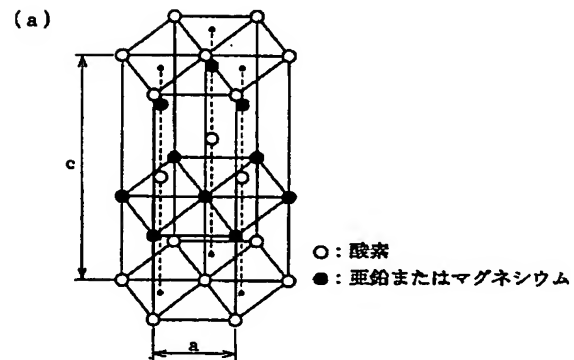
【図1】



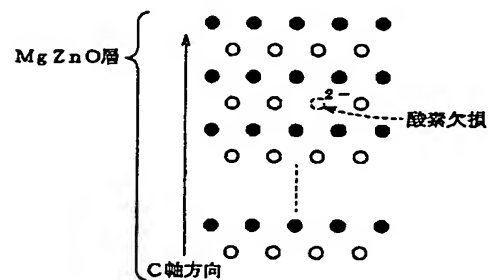
【図2】



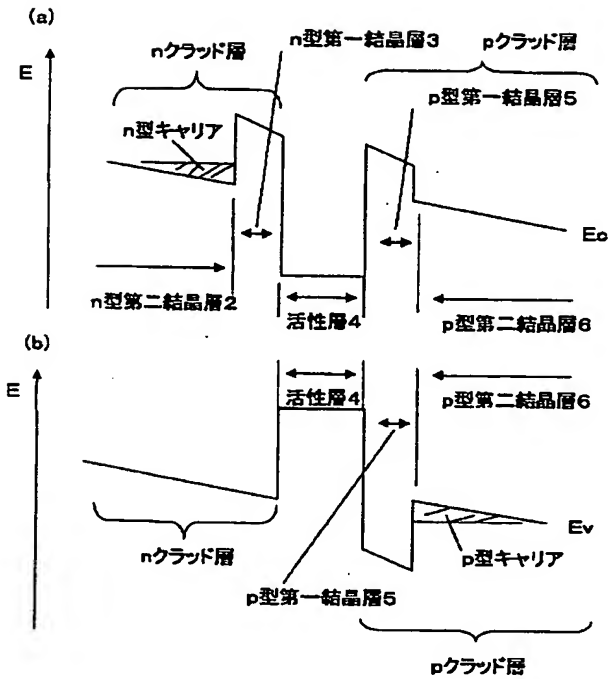
【図3】



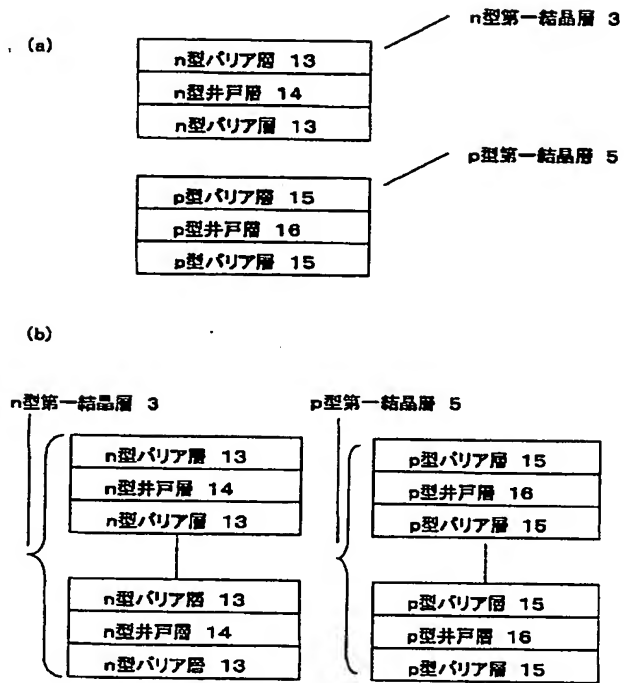
(b)



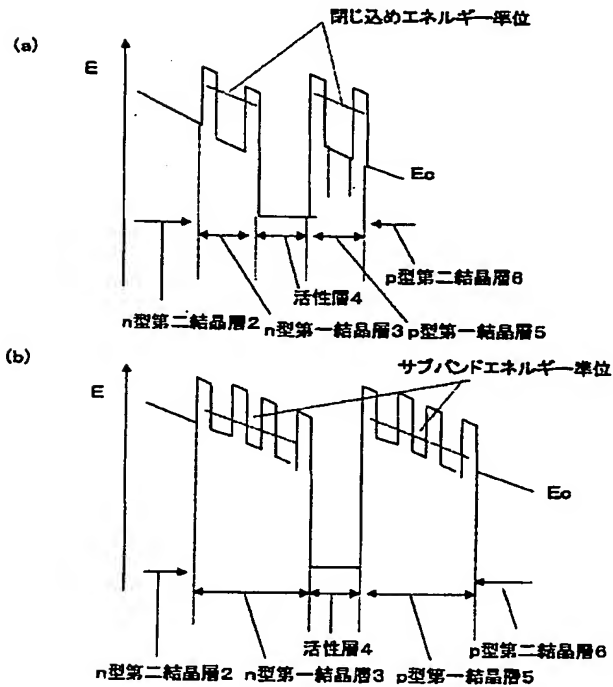
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

